

【書類名】 特許請求の範囲 Claims

【請求項1】 質量割合でCr : 0.05～1.0%、Zr : 0.05～0.25%を含有すると共に、残部がCu及び不可避免の不純物からなる高力高導電性銅合金において、直径0.1 μ m以上のZrもしくはCu-Zr化合物を基とする介在物であって、当該不可避免の不純物の1つであるSが10%以上含まれている介在物が1個/ mm^2 以上存在することを特徴とする疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金。

【請求項2】 質量割合でCr : 0.05～1.0%、Zr : 0.05～0.25%、Zn : 0.05～2.0%を含有すると共に、残部がCu及び不可避免の不純物からなる高力高導電性銅合金において、直径0.1 μ m以上のZrもしくはCu-Zr化合物を基とする介在物であって、当該不可避免の不純物の1つであるSが10%以上含まれている介在物が1個/ mm^2 以上存在することを特徴とする疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金。

【請求項3】 質量割合でCr : 0.05～1.0%、Zr : 0.05～0.25%を含有すると共に、残部がCu及び不可避免の不純物からなる高力高導電性銅合金において、直径0.1 μ m以上のZrもしくはCu-Zr化合物を基とする介在物であって、当該不可避免の不純物の1つであるSを含む介在物が1000個/ mm^2 以上存在することを特徴とする疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金。

【請求項4】 質量割合でCr : 0.05～1.0%、Zr : 0.05～0.25%、Zn : 0.05～2.0%を含有すると共に、残部がCu及び不可避免の不純物からなる高力高導電性銅合金において、直径0.1 μ m以上のZrもしくはCu-Zr化合物を基とする介在物であって、当該不可避免の不純物の1つであるSを含む介在物が1000個/ mm^2 以上存在することを特徴とする疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金。

【書類名】 明細書

Specification

【発明の名称】 疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金に関するものであり、さらに詳しく述べるならば、各種端子、コネクタ、リレーまたはスイッチ等に使用される導電性ばね材に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種端子、コネクタ、リレーまたはスイッチ等に使用される導電性ばね材には、次のような材料特性が求められている。

- (a) 薄い板厚においても高い接触圧を生じるための十分な強度を有すること。
- (b) 応力緩和率が低く、高温下で長期間使用しても接触圧が低下しないこと。
- (c) 導電率が高く、通電時にジュール熱の発生が小さいこと、また、発生する熱を放散しやすいこと。
- (d) 厳しい曲げ加工を行っても曲げ部に割れや肌あれを生じないこと。
- (e) 高い応力まで使用できるようにばね限界値が高いこと。

【0003】

そして、各種端子、コネクタ、リレーまたはスイッチ等に使用される導電性ばね材として、従来、りん青銅が使用されてきた。ところが、近年、電子機器類およびその部品には小型化、薄肉化が要求されている。それに伴い、材料への要求も厳しくなり、高強度、高導電性、耐熱性、疲労特性の向上が求められている。このような要求に応えるためにCu-Cr系銅合金あるいはCu-Cr-Zr系銅合金が種々開発されている。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-087814号公報

【特許文献2】

特開平 7-258804 号公報

【特許文献 3】

特開平 7-258806 号公報

【特許文献 4】

特開平 7-258807 号公報

【特許文献 5】

特開平 7-268573 号公報

【特許文献 6】

特許 2682577 号公報

【0005】

Cu-Cr 系銅合金は 400℃前後の中間温度において延性が低下する。耐熱性については、本発明が対象とする用途分野では材料が 400℃という高い温度で使用されることはなく、100℃前後、さらに厳しい条件では 200℃程度であるが、400℃前後の中間温度における延性がその指標となる。400℃前後の中間温度における強度を向上させるために Cu-Cr-Zr 系銅合金が開発されている。また、Cu-Cr-Zr 系銅合金は Cu-Cr 系銅合金と比較すると疲労特性において優れている。しかしながら、Zr の添加が多くなると導電性が悪くなる。

【0006】

Cu-Cr-Zr 系銅合金は析出硬化型合金であり、溶体化処理後に時効させることにより銅母相中に Cr、Zr あるいは Cu-Zr 化合物を析出させて強度の向上を図っている。しかしながら、鑄造工程で晶出あるいは析出した Cr、Zr あるいは Cu-Zr 化合物を基とした介在物が合金中に残る。

【0007】

また、Cu-Cr-Zr 系銅合金は、一般的に、原料配合、溶解、鑄造、均質化焼鈍、熱間圧延、(冷間圧延)、溶体化処理、冷間圧延、時効処理 (冷間圧延) の工程を順次行って製造される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、Cu-Cr-Zr系銅合金においてはCu-Zr化合物が転位により容易に分断されることにより疲労特性を劣化させていること、また、不可避的不純物の1つであるSが粒界に偏析することがあり、その場合にはSが粒界に偏析することによって粒界強度が低下することを発明者は見出した。そこで、本発明の目的は、疲労及び中間温度特性に優れたCu-Cr-Zr系銅合金材料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、発明者は鋭意研究を行い、本発明に至ったものであるが、本発明は、請求項1若しくは請求項2に記載のように、質量割合でCr：0.05～1.0%、Zr：0.05～0.25%を含有する共に、残部がCu及び不可避的不純物からなる高力高導電性銅合金又は質量割合でCr：0.05～1.0%、Zr：0.05～0.25%、Zn：0.05～2.0%を含有すると共に、残部がCu及び不可避的不純物からなる高力高導電性銅合金において、直径0.1 μ m以上のZrもしくはCu-Zrを基とする介在物であって、当該不可避的不純物の1つであるSが10%以上含まれている介在物が1個/mm²以上存在することを特徴とする疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金である。

【0010】

また、上記目的は、請求項3若しくは請求項4に記載の高力高導電性銅合金、すなわち、質量割合でCr：0.05～1.0%、Zr：0.05～0.25%を含有すると共に残部がCu及び不可避的不純物からなる高力高導電性銅合金又は質量割合でCr：0.05～1.0%、Zr：0.05～0.25%、Zn：0.05～2.0%を含有すると共に残部がCu及び不可避的不純物からなる高力高導電性銅合金において、直径0.1 μ m以上のZrもしくはCu-Zrを基とする介在物であって、当該不可避的不純物の1つであるSを含む介在物が1000個/mm²以上存在することを特徴とする疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金によっても達成される。

【0011】

なお、本出願において「不可避免の不純物」とは、合金中の平均濃度が最大100ppm以下である元素を意味する。

【0012】

【作用】

Cr、Zr

合金を溶体化処理後、時効させることにより、Cr、Zrは銅母相中に析出して強度向上に寄与する。Crは含有量が0.05%未満ではその作用による寄与が得られず、1.0%を超える添加で更なる強度の向上は得られない。Zrは含有量が0.05%未満ではその作用による寄与が得られず、0.25%を超える添加で更なる強度上昇は得られない。

【0013】

Zn

錫、半田めっきの耐熱剥離性を向上するための添加元素である。0.05%未満では錫、半田めっきの耐熱剥離性向上効果が得られず、2.0%を超えると導電性が低下する。

【0014】

S

Cu-Cr-Zr系銅合金は、電気銅あるいは無酸素銅を主原料とし、Cr、Zrを添加し、溶製されるが、不可避免の不純物としてSは通常、20ppm程度は含まれる。しかしながら、Sが粒界に偏析することがあり、その場合にはSが粒界に偏析することによって粒界強度を低下させる。不可避免の不純物のSをこれ以下に低下させることは可能ではあるが、生産面やコスト面において好ましくはない。そこで、本発明においてZrもしくはCu-Zr化合物を基とする介在物中にSをより多く含有されることによって、粒界におけるS濃度が減少することを発明者は見出した。つまり、250℃前後から550℃前後までの中間温度における粒界強度が向上し、400℃前後の中間温度における延性を向上させることができる。

【0015】

さらに、Cu-Cr-Zr系銅合金は、疲労特性の優れた合金であるが、Cu

—Zr化合物が転位により容易に分断され、分断されたすべり面は軟化し、ひずみの不均一性を招き、疲労特性を劣化させている。これに対して、Cu—Zr化合物にSを含有させることで、化合物自体の強度が上昇し、転位による化合物の分断、即ちひずみの不均一性を防ぎ、疲労特性を更に向上させることができる。

【0016】

なお、本発明により、Sの高い原材料（例えば、油のついたスクラップ）を用い、溶解しても、ZrもしくはCu—Zr化合物を基とする介在物中にSをより多く含有させることができる。

【0017】

化合物微細化の効果

強度、エッチング性、曲げ加工性、疲労特性などの観点から化合物は微細であることが好ましい。ZrもしくはCu—Zr化合物にSが含有される本発明の条件下では、 $10\mu\text{m}$ 以上の大きなCu—Zr化合物をなくすることができることを見出した。特にCr、Zrの添加量が多いときに有効である。

【0018】

中間温度における強度測定結果とZrもしくはCu—Zr化合物を基とする介在物中のSとを対比すると、(1)直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上のZrもしくはCu—Zr化合物を基とする介在物のみについてS濃度を測定し、Sが10%以上含まれている介在物を計数すると、 $1\text{個}/\text{mm}^2$ 以上の場合には中間温度における強度が優れており、 $1\text{個}/\text{mm}^2$ 未満の場合には中間温度における強度が不十分であるという定量的関係があることを発明者は見出し、また、(2)ZrもしくはCu—Zr化合物を基とするすべての介在物についてS濃度を測定し、FE—SEM/EDS、FE—AES、TEM等によってSが検出された化合物を計数すると、 $1000\text{個}/\text{mm}^2$ 以上の場合には中間温度において延性が優れており、 $1000\text{個}/\text{mm}^2$ 未満の場合には中間温度において延性が不十分であるという定量的関係があることを発明者は見出した。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る疲労及び中間温度特性に優れた高力高導電性銅合金の実施

形態について、詳細に説明する。

【0020】

電気銅あるいは無酸素銅を主原料とし、成分を所定の割合で配合し、不活性雰囲気または真空中にて溶解炉にて溶解した後に、インゴットを鑄造した。次に、インゴットを800℃～1000℃の温度で1時間以上の均質化焼鈍した後に、熱間圧延、溶体化処理を行い、次に冷間圧延を行った後に時効処理を行い、続いて冷間圧延を行い、その後に歪取焼鈍を順次行った。

【0021】

本実施形態の製造工程の順序は従来行われていた工程順とほぼ同様である。しかし、本実施形態においては、介在物中のS濃度を分析した後に、S濃度分析結果に応じて溶体化処理条件を決定し、濃度プロファイルを調整している。溶体化処理制御による濃度プロファイル調整を特徴とする本実施形態の製造方法によって、介在物中のS濃度を高くし、実施例の高力高導電性銅合金を得ている。本実施形態においては、800℃以上の高温に保持した後、空冷及び水冷を組み合わせる溶体化処理を行い、実施例の試料を得ている。

【0022】

本実施形態の溶体化処理は、熱間圧延直後の巻き取り中における水冷方法を制御して行っても良いし、あるいは、熱間圧延後の巻き取られたコイルを加熱炉に移して加熱し一定時間に保った後に空冷または水冷しても良い。前者の場合には、熱間圧延と溶体化処理がほぼ同時に行われている。

【0023】

【実施例】

Cu-0.2%Cr-0.08%Zr-0.15%Znの組成の合金について、実施形態の製造方法によって実施例1の試料を作製し、従来の製造方法によって比較例1の試料を作製した。

【0024】

Cu-0.2%Cr-0.04%Zrの組成の合金について、実施形態の製造方法によって実施例2の試料を作製し、従来の製造方法によって比較例2の試料を作製した。

【0025】

Cu-0.6%Cr-0.15%Zrの組成の合金について、実施形態の製造方法によって実施例3の試料を作製し、従来の製造方法によって比較例3の試料を作製した。

【0026】

実施例1～3、比較例1～3の各板材試料について、機械研磨後に電解研磨し、試料に含まれる介在物の大きさに応じてSEM、EDS、FE-SEM、AES、FE-AES、TEM等で金属組織を観察して、介在物の大きさ及び介在物中のS濃度を測定した。介在物中のS濃度の測定は、1mm以上×1mm以上の領域から無作為に粒子径が0.1μm以上の介在物を200個以上選出して、選出した介在物について行った。介在物中のS濃度の測定結果は表1に示されている。

【0027】

【表1】

	合金組成	直径0.1 μ m 以上の第二相 粒子に含まれ る最大値	Sが検出され た第二相粒子 の個数/mm ²	直径0.1 μ m以 上、S含有量が1 0%以上である介 在物の個数	直径10 μ m 以上の第二相 粒子の個数	断面減少 率(40 0°C)	断面減少率 (500°C)	中間温度 脆性	0.2%耐力	導電率	疲労特性
実施例1	Cu-0.2%Cr-0.0 8%Zr-0.15%Zn	20.1%	1550	320	0	67%	60%	○	580MPa	80%ACS	○
比較例1	Cu-0.2%Cr-0.0 8%Zr-0.15%Zn	7.5%	480	0	2	53%	35%	×	570MPa	81%ACS	×
実施例2	Cu-0.2%Cr-0.0 4%Zr	25.3%	1010	137	0	60%	54%	○	520MPa	86%ACS	○
比較例2	Cu-0.2%Cr-0.0 4%Zr	7.3%	410	0	3	49%	32%	×	505MPa	85%ACS	×
実施例3	Cu-0.6%Cr-0.1 5%Zr	25.6%	2160	530	0	70%	57%	○	670MPa	68%ACS	○
比較例3	Cu-0.6%Cr-0.1 5%Zr	6.7%	590	0	15	55%	33%	×	650MPa	70%ACS	△

【0028】

直径0.1 μm 以上の介在物に含まれるS濃度の最大値は、実施例1で20.1%、実施例2で25.3%、実施例3で25.6%と高濃度であり、実施例においては、少なくともSを10%以上含む直径0.1 μm 以上の介在物が1個以上存在していることがわかる。これに対して、比較例1で7.5%、比較例2で7.3%、比較例3で6.7%であり、いずれも10%未満であり、Sを10%以上含む直径0.1 μm 以上の介在物が存在していないことを意味する。

【0029】

直径が0.1 μm 以上の介在物であって、S含有量が10%以上である介在物の1 mm^2 当りの個数は、実施例1で320個、実施例2で137個、実施例3で530個と多いのに対して、比較例1で0個、比較例2で0個、比較例3で0個であり、まったく無いことがわかる。

【0030】

Sが検出された介在物の1 mm^2 当りの個数は、実施例1で1550個、実施例2で1010個、実施例3で2160個と多いのに対して、比較例1で480個、比較例2で410個、比較例3で590個であり、およそ半数以下であり、少ないことがわかる。

【0031】

以上から本発明の実施例においては、相当個数のSを含む介在物が存在し、しかも、10%を超える介在物が多く存在し、一方、比較例では、全て10%未満でその数も少ないことが統計的に判断できる。

【0032】

実施例1～3、比較例1～3の各板材試料から引張試験片を採取し、400℃と500℃において高温引張試験を行った。高温引張試験の結果も表1に示されている。

【0033】

断面減少率R_aは式1により定義する。

【0034】

【式1】

$$R_a = (S_o - S_f) \times 100 / S_o \quad (\%)$$

S_o は引張試験前の試験片断面積

S_f は引張試験後の破断面の断面積

【0035】

400℃での高温引張試験における断面減少率は、実施例1で67%、実施例2で60%、実施例3で70%であるのに対して、比較例1で53%、比較例2で49%、比較例3で55%であり、実施例が比較例に比べ、断面減少率が大きく、実施例のこの温度での延性に優れていることがわかる。

【0036】

しかし、500℃での高温引張試験における断面減少率は、実施例1で60%、実施例2で54%、実施例3で57%であるのに対して、比較例1で35%、比較例2で32%、比較例3で33%であり、その傾向はより顕著になる。

【0037】

実施例1～3、比較例1～3の各板材試料から疲労試験片を採取し、平面曲げ疲労試験により評価する。曲げ応力制御による平面曲げ疲労試験であり、中立点よりプラス、マイナス両側に応力をかける両振り試験である。応力振幅200MPa（最大応力値）において 10^7 回以上の繰返し変形においても破断しない場合を疲労特性良好（○） 10^6 回以上 10^7 回未満で疲労特性（△） 10^6 回未満で破断する場合は疲労特性劣（×）とした。疲労特性の結果を表1に示す。

【0038】

実施例1～3はいずれも 10^7 回以上の繰返し変形においても破断しなかったが、比較例1、2は 10^5 回未満で破断、比較例3は 10^6 回～ 10^7 回の間で破断し、実施例が疲労特性に優れていることがわかる。

【0039】

また、実施例1～3、比較例1～3の各板材試料から引張試験片を採取し、室温で引張試験を行い、0.2%耐力を測定した。室温での0.2%耐力を表1に示す。

【0040】

室温での0.2%耐力は、実施例1で580MPa、実施例2で520MPa

、実施例3で670MPaであるのに対して、比較例1で570MPa、比較例2で505MPa、比較例3で650MPaであり、わずかに大きいか等しいことがわかる。

【0041】

さらに、実施例1～3、比較例1～3の各板材試料から試験片を採取し、室温で4端支法による導電率測定を行った。室温での導電率を表1に示す。

【0042】

室温での導電率は、実施例1で80%IACS、実施例2で86%IACS、実施例3で68%IACSであるのに対して、比較例1で81%IACS、比較例2で85%IACS、比較例3で70%IACSであり、ほとんど差が無いことがわかる。

【0043】

【発明の効果】

本発明に係る高力高導電性銅合金は、従来品の優れた強度、導電性を保ちながら、疲労特性と400℃前後の中間温度での延性に優れたものであり、本発明に係る高力高導電性銅合金を電子部品用の材料として使用すると、比較的高温における電子部品の組み立てが行いやすくなり、電子部品の比較的高温における特性が向上するとともに、電子機器類の小型化に寄与する。

【書類名】 要約書 Abstract

【要約】

【課題】 疲労及び中間温度特性に優れたCu-Cr-Zr系銅合金材料を提供する。

【解決手段】 質量割合でCr : 0.05~1.0%、Zr : 0.05~0.25%を含有すると共に、残部がCu及び不可避免の不純物からなる高力高導電性銅合金又は質量割合でCr : 0.05~1.0%、Zr : 0.05~0.25%、Zn : 0.05~2.0%を含有すると共に、残部がCu及び不可避免の不純物からなる高力高導電性銅合金において、直径0.1 μ m以上のZrもしくはCu-Zrを基とする介在物であって、当該不可避免の不純物の1つであるSが10%以上含まれている介在物が1個/mm²以上存在することを特徴とする。

【選択図】 なし